

No exhaust emission control method and arrangement

Patent number: DE19640161
Publication date: 1998-04-02
Inventor: POTT EKKEHARD (DE)
Applicant: VOLKSWAGENWERK AG (DE)
Classification:
- **International:** B01D53/94; B01D53/56; F01N3/10; F02D41/40; B01J23/38; B01J23/42
- **European:** B01D53/94F2D; B01D53/94Y; B01J35/00B; F01N3/08B2; F01N3/08B10; F01N3/28B; F01N3/28B4B; F01N11/00; F01N11/00B; F02D41/02C4D1
Application number: DE19961040161 19960928
Priority number(s): DE19961040161 19960928

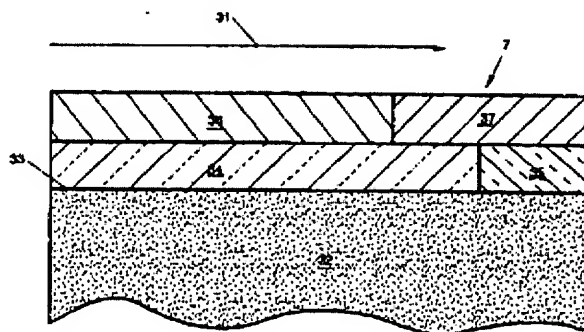
Also published as:

WO9813128 (A1)
EP0930930 (A1)
US5992142 (A1)
EP0930930 (B1)

Report a data error here

Abstract of DE19640161

The purification of exhaust fumes from internal combustion engines driven with a lean mixture, in particular Diesel engines, is problematic as to nitrogen oxide removal, since large mass flows of exhaust fumes are expelled even at low load states. In order to improve NO_x conversion, the exhaust fume system of an internal combustion engine driven with a lean mixture contains a three-zone catalytic converter. Its first zone (36 + 34) contains an NO_x storage material on a gamma -aluminium oxide wash coat. Its second zone (37 + 34) contains a precious metal on the wash coat and its third zone (37 + 35) additionally contains an oxygen storage material.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 196 40 161 A 1**

51 Int. Cl.⁸:
B 01 D 53/94
B 01 D 53/56
F 01 N 3/10
F 02 D 41/40
// B 01 J 23/38, 23/42

21 Aktenzeichen: 196 40 161.5
22 Anmeldetag: 28. 9. 96
43 Offenlegungstag: 2. 4. 98

DE 196 40 161 A 1

71 Anmelder:
Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE

72 Erfinder:
Pott, Ekkehard, 38518 Gifhorn, DE

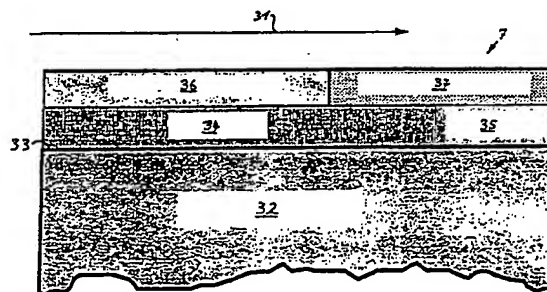
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	195 22 165 A1
EP	07 32 485 A2
EP	06 69 157 A1
EP	06 66 103 A1
EP	06 64 147 A2
EP	06 40 380 A1
EP	05 81 279 A2

54 NOx-Abgasreinigungsverfahren

57 Die Abgasreinigung von magerbetriebenen Brennkraftmaschinen, insbesondere Dieselmotoren, ist hinsichtlich der Stickoxidentfernung problematisch, da auch bei bereits niedrigen Lastzuständen hohe Abgasmassenströme vorliegen.

Zur Verbesserung der NOx-Umsetzung enthält die Abgasanlage einer magerbetriebenen Brennkraftmaschine einen Dreizonenkatalysator, dessen erste Zone (36 u. 34) ein NOx-Speichermaterial auf einem γ -Aluminiumoxid-Washcoat enthält. Die zweite Zone (37 u. 34) enthält ein Edelmetall auf dem Washcoat und die dritte Zone (37 u. 35) zusätzlich noch einen Sauerstoffspeicher.



DE 196 40 161 A 1

Die Erfindung betrifft ein Abgasreinigungsverfahren für eine Brennkraftmaschine gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie eine Brennkraftmaschine gemäß Anspruch 26.

Aus der DE 195 22 913 A ist eine fremdgezündete Brennkraftmaschine bekannt, die in ihrem Abgasstrang einen Vorkatalysator und einen Hauptkatalysator enthält. Der Hauptkatalysator ist als üblicher Drei-Wege-Katalysator ausgebildet, dessen Washcoat Cer enthält, das als Sauerstoffspeicher dient. Der Vorkatalysator enthält stromaufwärts eine Zone, die im Washcoat kein Cer enthält. Die katalytische Beschichtung der cerfreien Zone ist Palladium, gefolgt von einer üblichen Drei-Wege-Katalysator-Beschichtung Platin/Rhodium. Die Brennkraftmaschine wird mit einem stöchiometrischen Gemisch betrieben, d. h. $\lambda = 1$. Mit der hier beschriebenen katalytischen Beschichtung wird erreicht, daß der Katalysator gegen über um $\lambda = 1$ sehr schnell schwankenden, tatsächlichen fetten und mageren Abgasbedingungen, stabiler ist. Dieses Abgasreinigungsprinzip ist nicht auf magerbetriebene Brennkraftmaschinen wie Magermix-Otto-Motoren und Dieselmotoren übertragen, da diese bekannte Abgasemissionssteuervorrichtung nur bei einem theoretischen Luft-Kraftstoff-Verhältnis ($\lambda = 1$) alterungsstabil ist.

Für Otto-Motoren sind weiterhin NOx-Speicherkatalysatoren bekannt, die im mageren Betrieb die Stickoxide zunächst bis zur von der Katalysatorauslegung abhängigen Belastungsgrenze einlagern. Anschließend erfolgt ein kurzer stöchiometrischer oder leicht fetter Betrieb zur Regeneration des NOx-Speicherkatalysators, mit nachfolgend wieder magerer Betriebsweise. Der Rückhaltegrad dieser NOx-Speicherkatalysatoren ist sehr hoch, die gesamte NOx-Reduktion mit Speicherentladung und NOx-Umsetzung bei $\lambda \leq 1$ beträgt bei Mager-Ottomotoren im Neuzustand $> 90\%$. Prinzipiell sind solche NOx-Speicherkatalysatoren auch bei Dieselfahrzeugen einsetzbar, wobei eine gewisse größere Dimensionierung zur Kompensation der SOx-Einlagerungen vorteilhaft ist. Im Gegensatz zu Ottomotoren arbeiten Dieselmotoren jedoch stets mit Luftüberschuß, so daß während allen Betriebszuständen $\lambda > 1$ ist. Eine Beladung des NOx-Speicherkatalysators wäre somit zwar problemlos möglich, eine Regeneration durch Ansetzen des Abgases mittels beispielsweise Einspritzung von Kraftstoff in den Abgasstrang würde aber einerseits zu einem nicht tolerierbaren Verbrauchsanstieg und andererseits, wegen des hohen Sauerstoffgehalts der Dieselmotoren, zu einer hohen Oxidationswärme führen, da vor der Umsetzung des gespeicherten NOx der eingedüstete Kraftstoff oxidiert wird. Hierdurch besteht die Gefahr einer Zerstörung des Katalysators.

Aus der DE 43 42 062 A ist eine Abgasreinigungsverfahren für Dieselmotoren bekannt, bei der der NOx-Speicher zur Regeneration vom Abgasstrom abgesperrt wird. Dies geschieht regelmäßig dann, wenn der Speicher seine Kapazität erreicht hat. Um während der Regeneration weiterhin keine NOx-Emissionen zu haben, wird der Abgasstrom über einen zweiten NOx-Speicher geführt. Alternativ wird der Abgasstrom gedrosselt und ein komplizierter Regenerationalgorithmus eingeleitet. Hierbei ist die Funktionssicherheit problematisch. Außerdem bedingt die Verdoppelung des NOx-Speichers einen erheblichen Aufwand, wobei trotz des Aufwands nur bedingt eine gute Abgasreinigung erreicht wird.

Aus der US 4,755,499 ist die reversible Speicherung von Stickoxiden und Schwefeloxiden z. B. aus Abgasen von Kraftfahrzeugen bekannt, wobei der Absorber durch Erhitzen in einer reduzierenden Atmosphäre regeneriert wird. Hierbei tritt gleichzeitig eine Reduktion der Stickoxide ein.

Ein solcher Speicherkatalysator ist in der EP 0 580 389 A für den Einsatz bei Kraftfahrzeugen näher beschrieben, wobei auch hier hohe Temperaturen (über 500°C) für die Regeneration des Absorbers notwendig sind. Hierdurch ist der Einsatz des Speicherkatalysators nur bei Kraftfahrzeugen möglich, die eine hohe Abgastemperatur haben, d. h. insbesondere bei Kraftfahrzeugen mit einem Otto-Motor. Jedoch ist auch hier der Einsatz nur bedingt möglich, da unter bestimmten Betriebsbedingungen der Verbrennungskraftmaschine, wie sie beispielsweise im Stadtverkehr gegeben sind, durch die Beschleunigungsphasen ein hoher Stickoxidausstoß erfolgt, nicht jedoch eine hohe Temperatur erreicht wird, die für die Regeneration des Absorbers, insbesondere von Schwefeloxiden, erforderlich ist.

Aus der EP 0 560 991 A ist ein Otto-Motor mit einem Speicherkatalysator sowie je einem vor- und nachgeschalteten Dreiwegekatalysator bekannt. Durch die motornähe Anordnung des dem Absorber vorgeschalteten Dreiwegekatalysators heizt sich dieser nach einem Kaltstart des Otto-Motors sehr schnell auf, so daß er frühzeitig seine katalytische Aktivität erreicht. Nach Erreichen seiner katalytischen Aktivität setzt der vorgeschaltete Dreiwegekatalysator die während der Warmlaufphase der Ottobrennkraftmaschine vermehrt vorliegenden HC und CO um, wobei gleichzeitig NOx reduziert wird. Hierdurch wird erreicht, daß während einer Warmlaufphase der Ottobrennkraftmaschine eine NOx-Reduktion im Abgas stattfindet, obwohl der NOx-Speicher noch nicht die für die Speicherung von NOx notwendige Temperatur erreicht hat. Diese Anordnung und Verfahrensweise ist nur bei Otto-Motoren sinnvoll, da Dieselmotoren auch während der Warmlaufphase nicht genügend CO und HC emittieren, um den NOx-Anteil der Abgase genügend zu reduzieren. Abgesehen von der besseren Abgasreinigung während der Warmlaufphase zeigt der Otto-Motor mit Vorkatalysator keine verbesserte NOx-Reduktion. Des weiteren sind aus dieser Veröffentlichung zwei Verfahren zur NOx-Reduktion bei Dieselmotoren bekannt, die zum einen auf einer Drosselung der Luftzufuhr zu der Dieselmotorkraftmaschine und zum anderen auf einer Kraftstoffeindüsung beruhen. Dieselmotoren, die mit solchen NOx-Speichern ausgerüstet sind, zeigen jedoch bei höheren Abgastemperaturen eine deutliche Abnahme der NOx-Speicherung im NOx-Speicher.

All diesen Ausführungen ist gemeinsam, daß insbesondere bei direkt einspritzenden Brennkraftmaschinen und/oder Dieselmotoren das Fettafahnen der Brennkraftmaschine für eine Regeneration des NOx-Speichers oftmals problematisch ist. So kann hierbei die Temperatur der Abgase einerseits zu hoch sein, andererseits kann ein zu hoher Leistungsabfall die Folge sein. Außerdem kann es, je nach Größe des NOx-Speichers, zu Durchschlägen kommen, d. h. in den NOx-Speicher einströmendes NOx wird — obwohl eine genügende Speicherkapazität vorhanden ist — nicht absorbiert bzw. Kohlenwasserstoffe, die zur Regeneration des NOx-Speichers in diesen Strömen, treten teilweise wieder aus dem NOx-Speicher aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren zum Betrieb einer Brennkraftmaschine mit ei-

nem Absorber für Stickoxide zur Verfügung zu stellen, bei dem der NOx-Speicher eine hohe Affinität für einströmendes NOx und/oder eine hohe Umsetzungsqualität für Regenerations-Kohlenwasserstoffe hat. Mit zur Aufgabe gehört außerdem eine entsprechende Brennkraftmaschine.

Bei dem eingangs beschriebenen Verfahren wird diese Aufgabe gelöst mit den kennzeichnenden Maßnahmen des Anspruchs 1 und/oder 3, hinsichtlich der Brennkraftmaschine wird die Aufgabe gelöst mit den Merkmalen gemäß Anspruch 26.

Die Unteransprüche zeigen bevorzugte Ausführungsformen, mit denen insbesondere auch bei sehr niedrigen Abgastemperaturen, wie sie beispielsweise bei direkt einspritzenden Verbrennungskraftmaschinen vorliegen, ein früher Einsatz der Absorberfunktion nach einem Kaltstart möglich ist. Außerdem wird mit den Unteransprüchen auch bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Brennkraftmaschine eine komfortable Regeneration des NOx-Speichers erreicht. Desweiteren wird mit den Unteransprüchen eine preiswerte und hocheffiziente Umsetzung des NOx und der Kohlenwasserstoffe erreicht.

Gemäß eines ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung erhält der NOx-Speicher zumindest über einen vorderen Abschnitt (oder Zone) eine niedrige oder gar keine Edelmetallbeladung. Dieser Zone folgt stromab ein Abschnitt mit einer höheren Edelmetallbeladung, wobei dieser Abschnitt noch auf dem NOx-Speicher und/oder dem NOx-Speicher nachgeschaltet sein kann.

Sofern das Abgas an dem NOx-Speicher über den edelmetallarmen oder -freien Bereich geführt wird, ist es besonders vorteilhaft, wenn das Abgas zuvor einer NO zu NO₂-Behandlung unterzogen wird. Dies kann, wie weiter unten ausführlich beschrieben, an einem dem NOx-Speicher vorgeschalteten Konverter geschehen und/oder an einer Eingangszone des NOx-Speichers. Zur besseren Ausnutzung der NOx-Speicherkapazität ist das Voransetzen eines Konverters vorzuziehen.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, daß ein NOx-Speicher, der eine geringe oder gar keine Edelmetallbeladung hat, eine bessere Chemiesorptionsrate und eine höhere Speicherkapazität hat (bei ansonsten gleichgebliebenen Bedingungen, wie z. B. der Raumgeschwindigkeit).

Diese Abgasbehandlung ist vorteilhaft mit einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung verbunden, gemäß dem der NOx-Speicher ganz oder zumindest an einem stromaufwärts gelegenen Abschnitt eine niedrige oder gar keine Sauerstoffspeicherfunktion hat, stromabwärts des NOx-Speichers und/oder dem NOx-Speicher nachgeschaltet strömt das Abgas jedoch über einen Sauerstoffspeicher.

Mit dem erfindungsgemäßen Sauerstoffspeicher, der an einem stromabwärts gelegenen Bereich des NOx-Speichers oder diesem nachgeschaltet angeordnet ist, werden CO und HC-Durchschläge bei der Regeneration des NOx-Speichers reduziert oder vermieden. Der Sauerstoffspeicher lagert bei $\lambda > 1$ Sauerstoff ein, das er bei $\lambda < 1$ wieder abgibt. D. h. sobald fettes Abgas den NOx-Speicher durchdrungen hat und zu dem Sauerstoffspeicher gelangt, wird der gespeicherte Sauerstoff abgegeben, wobei gleichzeitig oder anschließend eine Oxidation des CO und HC des fetten Abgases erfolgt. Für diese Oxidation ist eine gewöhnliche Edelmetallbeschichtung, insbesondere eine Platinbeschichtung, ausreichend, vorteilhaft ist eine Drei-Wege-Katalysator-Beschichtung, z. B. Platin/Rhodium. Vorzugsweise ist

die Edelmetallbeschichtung auf dem Sauerstoffspeicher aufgebracht, sie kann diesem zusätzlich oder alternativ auch nachgeschaltet sein.

Sofern der NOx-Speicher gemeinsam mit dem Sauerstoffspeicher im Abgasstrom vorliegt, ist vorteilhaft zwischen diesen beiden Speichern eine katalytische Edelmetallbeschichtung ohne sauerstoffspeichernde Funktion (bzw. mit einer gegenüber dem Sauerstoffspeicher geringeren sauerstoffspeichernden Funktionen) angeordnet. Diese katalytische Beschichtung kann gleichzeitig auch eine NOx-Speicherfunktion haben, vorzugsweise liegt jedoch weder eine NOx-Speicherfunktion noch eine Sauerstoffspeicherfunktion (zumindest keine wesentliche) hier vor.

In der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Abgas über mindestens vier funktionale Stationen geschickt mit folgender Reihenfolge:

1. NO zu NO₂-Konverter (Oxidationskatalysator mit hoher Platinbeladung, beispielsweise 70 g/ft³);
2. NOx-Speicher ohne oder mit nur geringer Edelmetallbeschichtung und insbesondere ohne oder mit nur geringer Sauerstoffspeicherfähigkeit (beispielsweise Alkali, Erdalkali und/oder Lanthan auf γ -Aluminiumoxid);
3. Edelmetallkatalysator, insbesondere Drei-Wege-Katalysator, ohne oder mit nur geringer NOx- und/oder Sauerstoffspeicherfunktion;
4. Edelmetallkatalysator, insbesondere Drei-Wege-Katalysator mit einer Sauerstoffspeicherfunktion (beispielsweise cerhaltiger Aluminiumoxid-Washcoat).

Von diesen Stationen ist die erste Station vorteilhaft nahe dem Abgasauslaß der Brennkraftmaschine angeordnet, die übrigen Stationen können vorteilhaft zu zweien oder alle drei auf einem gemeinsamen Trägermaterial aufgebracht sein.

Bei der vorliegenden Erfindung hat es sich gezeigt, daß insbesondere bei der Verwendung einer NOx-Speicherzone mit nur geringer oder keiner Edelmetallbeladung eine Raumgeschwindigkeit des Abgases von 50 000/h erreichbar ist, bei der auch beim Einsatz von Turbomotoren noch kein Einbruch bei der Konvertierungsrate erfolgt. Die herkömmlichen NOx-Speicher zeigen bei so hohen Raumgeschwindigkeiten einen deutlichen Einbruch in der NOx-Konvertierungsrate.

Bei dem erfindungsgemäßen NOx-Abgasreinigungsverfahren können übliche NOx-Speicher, wie sie beispielsweise aus US 4,755,499, EP 0 580 389 A und 0 560 991 A bekannt sind, eingesetzt werden. Typischerweise ist bei diesen NOx-Speichern die durchschnittliche Zeitdauer der zweiten Betriebsbedingungen wesentlich kürzer als die der ersten Betriebsbedingungen, d. h. das Abgas ist für einen verhältnismäßig langen Zeitraum (beispielsweise durchschnittlich 10 s bis 5 min) mager und für einen kurzen Zeitraum (beispielsweise 0,1 bis 5 s, insbesondere 0,5 bis 3 s) fett oder bei $\lambda = 1$. Der Magerbetrieb erfolgt vorteilhaft mindestens doppelt und insbesondere mindestens dreimal so lange wie der Regenerationsbetrieb.

Bei dem erfindungsgemäßen Abgasverfahren an einer Brennkraftmaschine werden die Abgase der Brennkraftmaschine einem NOx-Speicher zugeführt, der unter ersten Betriebsbedingungen NOx aus dem zugeführten Abgas speichert. Die ersten Betriebsbedingungen sind insbesondere solche, bei denen im Abgas nettooxi-

dierende Bedingungen ($\lambda > 1$ und insbesondere $\lambda > 1,1$) vorliegen, wobei die Temperatur des Abgasstroms oberhalb 150°C und insbesondere oberhalb 200°C liegen soll. Unter zweiten Betriebsbedingungen, die von den ersten Betriebsbedingungen unterschiedlich sind, gibt der NOx-Speicher das gespeicherte NOx wieder ab, wobei dieses insbesondere unmittelbar bzw. sofort reduziert wird. Die zweiten Betriebsbedingungen sind insbesondere solche, bei denen das Abgas eine für die Reduktion der gespeicherten Stickoxide ausreichende Menge an Reduktionsmittel mit sich führt. Dies ist insbesondere bei einem λ (stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Verhältnis) $\leq 1,05$ und insbesondere $\lambda \leq 1,0$ der Fall.

Vorteilhaft erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungsverfahren im Gegensatz zum Stand der Technik nicht bloß eine einfache Abfrage der Speicherbeladung oder eines Zeitablaufs, wobei bei Erreichen einer bestimmten Speicherbeladung bzw. nach einem vorgegebenen Zeitablauf eine Regeneration des NOx-Speichers erfolgt. Vielmehr wird erfindungsgemäß eine Abfrage des Zustandes der Brennkraftmaschine durchgeführt, wobei die Regeneration (d. h. Einstellen der zweiten Betriebsbedingungen) gezielt dann erfolgt, wenn eine niedrige Belastung und/oder eine Schubphase und/oder eine Leerlaufphase der Brennkraftmaschine vorliegt. Besonders vorteilhaft ist die Regeneration im Schubbetrieb, gefolgt vom Leerlaufbetrieb und geringer vorteilhaft bei der niedrigen Belastung der Brennkraftmaschine. Im Schubbetrieb der Brennkraftmaschine kann die Regeneration ohne jegliche Komforteinbußen erfolgen, da hier der Brennkraftmaschine keine Leistung abverlangt wird. Auch im Leerlaufbetrieb ist das Einstellen der zweiten Betriebsbedingungen relativ unproblematisch, da hier der Brennkraftmaschine ebenfalls keine Vortriebsleistung abverlangt wird; durch das Einstellen der zweiten Betriebsbedingungen kann es jedoch zu einer leichten Veränderung der Leerlaufdrehzahl der Brennkraftmaschine kommen. Auch bei niedrigen Leistungen der Brennkraftmaschine ist noch eine komfortable Regeneration des NOx-Speichers möglich, da mit dem Vorliegen der zweiten Betriebsbedingungen noch niedrige Leistungswerte der Brennkraftmaschine eingestellt werden können, so daß auch hier praktisch kein für den Fahrer eines Kraftfahrzeuges merklicher Leistungseinbruch der Brennkraftmaschine vorliegt.

Entsprechend der oben genannten vorteilhaften Rangfolge der einzelnen Phasen der Brennkraftmaschine beim Erstellen der zweiten Betriebsbedingungen, kann das Einstellen der zweiten Betriebsbedingungen hinsichtlich der einzelnen Phasen auch gewichtet werden. So kann beispielsweise der Regeneration eine Zeitsteuerung und/oder eine Abhängigkeit vom NOx-Ausstoß der Brennkraftmaschine (d. h. dem NOx-Speichergrad des NOx-Speichers) überlagert werden. Dies bedeutet, daß die zweiten Betriebsbedingungen nur dann eingestellt werden, wenn die ersten Betriebsbedingungen eine bestimmte, vorgegebene Zeitvorlagen bzw. wenn eine bestimmte prozentuale Speicherbelegung vorliegt. Hierbei kann wiederum die Zeitspanne oder die prozentuale NOx-Belegung des NOx-Speichers für den Schubbetrieb geringer sein, als bei den anderen Betriebsphasen der Brennkraftmaschine.

Je nach Einsatz eines Kraftfahrzeugs mit dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungsverfahren ist es möglich, daß die Regeneration des NOx-Speichers ausschließlich in Schub-, Leerlauf- und Teillastphasen erfol-

gen kann. Sofern jedoch langanhaltende Hochlastphasen der Brennkraftmaschine vorliegen, z. B. bei einer Autobahnfahrt, kann ggf. auch eine Regeneration außerhalb der günstigen Betriebszustände erfolgen, wenn der NOx-Speicher eine bestimmte NOx-Belegung, von beispielsweise $\geq 80\%$ und insbesondere $\geq 90\%$ erreicht hat. Hierbei kann es jedoch je nach Art der Brennkraftmaschine und der zweiten Betriebsbedingungen zu einem spürbaren Abfall der Leistung der Brennkraftmaschine kommen.

Als niedrige Belastung der Brennkraftmaschine gilt vorteilhaft eine Belastung bis 20% der Nennleistung der Brennkraftmaschine und insbesondere bis 10% der Nennleistung. Außerdem wird während den zweiten Betriebsbedingungen vorteilhaft die Luftzufuhr zu der Brennkraftmaschine vermindert, insbesondere durch eine Drosselung im Luftansaugkanal. Dies ist bei fremdzündenden wie auch selbstzündenden Brennkraftmaschinen möglich, wobei das erfindungsgemäße Verfahren wiederum insbesondere bei selbstzündenden Brennkraftmaschinen besonders vorteilhaft anwendbar ist, ohne daß ein zweiter NOx-Speicher für einen Wechselbetrieb vorgesehen werden muß, wie es aus der DE 43 42 062 bekannt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhaft mit einer Abgasrückführung ausgestattet, die entsprechend den ersten bzw. den zweiten Betriebsbedingungen unterschiedliche Abgasrückführungsrate hat. Die Abgasrate kann hier außerdem noch, auch unter den zweiten Betriebsbedingungen, lastabhängig verändert werden.

In einer ersten Ausführungsform, die ganz besonders vorteilhaft ist, wird bei einem Wechsel von einer ersten Betriebsbedingung (Magerbetrieb der Brennkraftmaschine) in eine zweite Betriebsbedingung (Regenerieren des NOx-Speichers) das Volumenverhältnis rückgeführter Abgasstrom : Ansaugluft vergrößert, so daß der Sauerstoffanteil im Brennraum der Brennkraftmaschine stark zurückgeht. Dem Anstieg des prozentualen Volumenanteils des rückgeführten Abgasstroms an der gesamten Ansaugmenge sind Grenzen gesetzt, einerseits, daß überhaupt noch eine Verbrennung des Kraftstoffes in dem Brennraum der Brennkraftmaschine stattfinden kann, und andererseits durch eine Rußentstehung. Je nach Betriebsbedingungen der Brennkraftmaschine kann jedoch der Volumenanteil des rückgeführten Abgasstromes bis zu 90% betragen, im Regelfall bis 80%. Andererseits ist der prozentuale Volumenanteil des rückgeführten Abgasstromes vorteilhaft nicht zu gering, damit eine deutliche Reduzierung des Sauerstoffanteils im Brennraum erreicht wird. So sollte der Abgasanteil 15% und insbesondere 30% nicht unterschreiten. Am günstigsten liegt der Abgasanteil im Brennraum bei 40 bis 70%.

Durch die Anhebung des Abgasanteils bei der Verbrennung wird erreicht, daß für die Regeneration des Speichers keine oder nur eine geringere Androsselung notwendig wird, um zu der reduzierten Sauerstoffmenge im Verbrennungsraum zu kommen. Dies ist insbesondere bei Dieselmotoren besonders vorteilhaft, da hier ein fettes Gemisch sich bislang — auch bei einer Androsselung der Luftzufuhr — kaum einstellen ließ.

Die Anhebung der Abgasrückführungsrate (EGR) erfolgt ganz besonders vorteilhaft in einem unteren Teillastbereich der Brennkraftmaschine, insbesondere unterhalb 20% der Nennleistung der Brennkraftmaschine. Ganz besonders wirksam ist diese Art der Abgasrückführungsregelung bei einer Belastung der Brennkraft-

maschine bis 10% der Nennleistung. Bei höheren Lasten der Brennkraftmaschine kann hingegen eine Verringerung der rückgeführten Abgasmenge sinnvoll sein, insbesondere um einem Leistungsabfall der Brennkraftmaschine entgegenzuwirken.

Der zuletzt beschriebene Aspekt führt zu einer zweiten Ausführungsform, bei der bei einem Wechsel von einer ersten Betriebsbedingung zu einer zweiten Betriebsbedingung die rückgeführte Abgasmenge vermindert wird. Dies erfolgt gleichzeitig beim Einsatz einer Luftzufuhrverminderung zu der Brennkraftmaschine, so daß insgesamt der Füllungsgrad der Brennräume der Brennkraftmaschine zurückgenommen wird. Das zweite erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß der Leistungseinbruch, der durch die Reduzierung der Frischluftzufuhr zu der Brennkraftmaschine erfolgt, nicht so ausgeprägt vorliegt. Dies ist wiederum insbesondere bei Dieselmotoren besonders vorteilhaft.

Zusätzlich zur EGR kann die NOx-Reduzierung erheblich gesteigert werden, wenn dem NOx-Speicherstromaufwärts im Abgasstrom ein Konverter vorgeschaltet wird, der bei einer Temperatur $\geq 230^\circ\text{C}$ mindestens 50% des im Abgasstrom enthaltenen NO zur NO_2 umsetzt. Vorzugsweise erreicht der Konverter diesen Umsetzungsgrad bereits bei einer Temperatur $\geq 200^\circ\text{C}$ und insbesondere bei der Temperatur $\geq 180^\circ\text{C}$. Üblicherweise erreichen solche Konverter eine mindestens 90-%ige Umsetzung des NO bei einer Temperatur $\geq 250^\circ\text{C}$.

Alternativ, aber insbesondere zusätzlich wird mit dem Konverter ein in den Abgasen der Brennkraftmaschine vorliegendes NO_2/NO -Verhältnis vergrößert, wodurch dem nachfolgenden Speicher insbesondere in der Warmlaufphase der Brennkraftmaschine weniger NO zugeführt wird.

Für solche NOx-Behandlungen eignen sich alle Verfahren, die eine Vergrößerung des NO_2 -Anteils an den Stickoxiden bewirken, beispielsweise elektrische Entladungen im Abgassystem, bevorzugt Barriereentladungen, sowie katalytische Verfahren, insbesondere Oxidationskatalysatoren. Unter diesen sind insbesondere Oxidationskatalysatoren mit einem Element der Platingruppe und hier wiederum Platin selbst besonders bevorzugt. Solche Katalysatoren sind prinzipiell als Abgasnachbehandlungskatalysatoren für Brennkraftmaschinen bekannt.

Vorteilhaft ist der Konverter nahe am Abgasauslaß der Brennkraftmaschine angeordnet, d. h. vorteilhaft in einem Abstand $\leq 1\text{ m}$ und insbesondere in einem Abstand $\leq 70\text{ cm}$.

Besonders vorteilhaft ist der Konverter als Metallkonverter ausgeführt, d. h. der Träger für die katalytisch wirksame Schicht wird aus einer Metallfolie hergestellt. Bevorzugt wird hierbei eine Metallfolie mit einer Dicke von $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$ und insbesondere mit einer Dicke von $\leq 40\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt, wodurch ein besonders schnelles Aufheizen des Konverters auf seine Betriebstemperatur gewährleistet ist. Außerdem hat es sich erfindungsgemäß herausgestellt, daß der Konverter vorzugsweise ein Gesamtvolumen von 10 bis 25% und insbesondere von 15 bis 20% des Motorhubraums der Brennkraftmaschine aufweist, da sich bei diesem Verhältnis optimale NOx-Reinigungswerte erzielen lassen. Weiterhin hat der Konverter vorzugsweise eine Platinbeladung von $\geq 60\text{ g/ft}^3$. Der Absorptionsspeicher hat hingegen vorteilhaft eine niedrigere Platinbeladung, d. h. insbesondere mit $\leq 50\text{ g/ft}^3$ Platin.

Erfindungsgemäß können die üblichen absorbierenden Materialien eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in der US 4,755,499, aber auch in der EP 0 580 389 A oder WO 94-04258 beschrieben sind. All diesen Speichermaterialien ist gemeinsam, daß sie eine erhöhte Arbeitstemperatur haben, wobei insbesondere beim Regenerieren (insbesondere beim Entfernen der Schwefeloxide) eine noch höhere Temperatur erforderlich ist. Bei den meisten Speichermedien dieser Art werden Temperaturen im Bereich von 150°C bis 700°C , insbesondere Temperaturen oberhalb 300°C benötigt.

Die bevorzugten NOx-Speichermaterialien zeichnen sich also dadurch aus, daß sie unter nettooxidierenden Bedingungen (stöchiometrischer Überschuß an Oxidationsmitteln), wie sie im Abgas vorliegen, Stickoxide zwischenspeichern und bei einer Verringerung des Sauerstoffüberschusses reduzieren können. Hierzu können die NOx-Speicherkatalysatoren, wie eingangs beschrieben, auch edelmetallbeschichtet sein, insbesondere mit den üblichen Edelmetallbeschichtungen für Dreiwegekatalysatoren. Die Regeneration des mit NOx beladenen Speichermaterials erfolgt dann vorteilhaft bei $\lambda \leq 1$ in einer Regenerierphase.

Üblicherweise laufen an den NOx-Speicherkatalysatoren verschiedene Reaktionen nacheinander bis gleichzeitig ab, wobei die wichtigsten Reaktionen

- Oxidation des NO im Abgas zur NO_2
- Speicherung des NO_2 als Nitrat
- Zersetzung des Nitrats
- Reduktion des zurückgebildeten NO_2 zu Stickstoff und Sauerstoff

sind.

Wie oben beschrieben, ist der Verlauf der Reaktionen unter anderem abhängig von der Temperatur des Katalysators, aber auch von der Konzentration der Reaktionspartner am aktiven Zentrum des Katalysators und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases.

Mit verschiedenen Faktoren, die miteinander kombinierbar sind, ist es auch mit nur geringem Aufwand möglich, den Abgasabsorber zu optimieren, insbesondere für direkteinspritzende Dieselmotoren. Die wesentlichen Merkmale sind hierbei:

- Verringerung der Wandstärke des Trägerkörpers, auf dem die Absorptionsschicht aufgebracht ist auf $\leq 160\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $\leq 140\text{ }\mu\text{m}$;
- Verwendung von Metallträgern, vorteilhaft mit einer Wandstärke $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 40\text{ }\mu\text{m}$ und insbesondere $\leq 30\text{ }\mu\text{m}$; und/oder
- Heizen des Absorbers auf eine Temperatur oberhalb der Temperatur des Abgasstromes.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Verwendung dünnwandiger keramischer Träger für die Absorptionsschicht, d. h. insbesondere von Trägerkörpern mit einer Wandstärke $\leq 0,14\text{ mm}$, nicht nur ein schnellerer Temperaturanstieg der Absorptionsschicht möglich ist, sondern auch eine dickere Absorptionsschicht eingesetzt werden kann. Hierdurch wird zweierlei erreicht: zum einen können auch kurze Hochtemperaturphasen zum Regenerieren ausgenutzt werden, da die Speicherschicht schneller die höhere Temperatur annimmt, und zum anderen kann durch Auftragen einer dickeren Absorptionsschicht eine höhere Speicherkapazität erreicht werden, so daß über die längere Speicherkapazität des Absorbers beim Betrieb der Verbrennungskraftmaschi-

ne eine längere Zeitspanne verstreichen kann, bis der Speicher zur Regenerieren ist, so daß trotz der seltener auftretenden Temperaturspitzen im Abgasstrom von verbrauchsoptimierten Verbrennungskraftmaschinen kein Durchschlagen des Speichers (Erreichen der Sättigungsgrenze) erfolgt.

Insbesondere Absorber mit einem Trägerkörper aus Metallfolie sind geeignet, wobei die Metallfolie vorteilhaft noch als Widerstandsheizung geschaltet werden kann, so daß auch bei niedrigen Abgastemperaturen der Absorber auf die notwendige Regenerationstemperatur durch Leiten eines elektrischen Stromes durch den Metallträgerkörper gebracht werden kann. Außerdem lassen sich bei der Verwendung eines Metallträgerkörpers die Kanäle, die mit der Absorptionsschicht beschichtet sind, unterschiedlich gestalten, so daß beispielsweise eine Verwirbelung (turbulente Strömung) des Abgasstromes in den Kanälen gezielt einstellbar ist.

Für die Erzielung besonders guter Umsätze hat die Absorptionsschicht eine vergrößerte Oberfläche von mindestens $20 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere mindestens $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Vorteilhaft hat die Absorptionsschicht vorzugsweise ein Porenvolumen von mindestens $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ und insbesondere mindestens $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, wobei auch eine bimodale Porengrößenverteilung geeignet ist mit Mikroporen und Makroporen. Dies wird beispielsweise durch die Wahl einer bestimmten Partikelgröße für die Bildung der Absorberoberfläche erreicht, wobei auch Mischungen oder bestimmte Verteilungen unterschiedlicher Partikelgrößen geeignet sind.

Als Absorptionsoberfläche eignet sich insbesondere γ -Aluminiumoxid, das mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, seltenen Erden und/oder Lanthan beladen ist. Auch Kupfer und Mangan sind geeignete Elemente. Die Elemente liegen üblicherweise als Oxid, aber auch als Carbonat oder Nitrat vor, wobei die Speicherwirkung durch Bildung entsprechender Nitrats und Sulfate erzielt wird, die dann unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen wieder zu Oxiden oder Carbonaten überführt werden. Hierdurch ist es möglich, NO_x und/oder SO_x insbesondere aus einem Abgas, das mindestens 1% Sauerstoff enthält, zu absorbieren.

Wie beschrieben, werden die absorbierten Stoffe insbesondere durch erhöhte Temperaturen und in reduzierender Atmosphäre wieder freigesetzt. Hierzu ist es vorteilhaft, wenn im Abgas die Sauerstoffkonzentration ermittelt wird, wobei dann die Sauerstoffkonzentration oder eine mit der Sauerstoffkonzentration in bekannter Beziehung stehende Größe zur Steuerung des Absorptions- bzw. Desorptionsvorganges herangezogen werden kann. Entsprechendes gilt auch für die Temperatur des Abgasstroms, wobei entscheidend die Temperatur der Absorptionsschicht ist, die unmittelbar oder mittelbar bestimmt wird. So kann die Temperatur beispielsweise durch Messung der Temperatur des Abgasstroms bzw. des Trägerkörpers gemessen werden; auch eine Temperaturbestimmung über ein Kennfeld der Verbrennungskraftmaschine ist möglich.

Vorzugsweise werden die Absorptionsschichten in einer Dicke von mindestens $50 \mu\text{m}$, insbesondere mindestens $70 \mu\text{m}$ und besonders vorteilhaft mindestens $90 \mu\text{m}$ hergestellt (durchschnittliche Schichtdicke eines Querschnitts; Werte gelten für Keramik, bei Metall gelten die halben Werte) wobei sich diese Schichtdicke der Absorptionsschicht über vorzugsweise mindestens 50% und insbesondere mindestens 80% des Absorbers erstreckt. Solche Schichtdicken ermöglichen gegenüber

den herkömmlichen Absorbern eine höhere Speicherkapazität und damit die oben beschriebenen längeren Intervalle bis zur Regeneration.

Da für die Freisetzung und Umsetzung des NO_x aus dem Speicher und die Freisetzung der Schwefeloxide aus dem Speicher unterschiedliche Temperaturen notwendig sind (beim letzteren höhere), kann außerdem so verfahren werden, daß eine Desorption der Schwefeloxide (die insbesondere als Sulfat vorliegen) in größeren Zeitspannen bzw. bei Bedarf vorgenommen wird, so daß der Speicher nur gelegentlich auf die hohen Temperaturen erhitzt wird, die für eine Desorption der Schwefeloxide notwendig sind. Auch hierdurch wird einer frühzeitigen Alterung des Speichers entgegengewirkt, so daß eine besonders gute Langzeitstabilität des Absorbers erreicht wird.

Die mit zur Erfindung gehörende Brennkraftmaschine mit einer Abgasreinigung enthält vorteilhaft die oben beschriebenen Merkmale.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels und Zeichnungen näher beschrieben.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Dieseldieselmotormaschine mit Abgasreinigung und Abgasrückführung;

Fig. 2 ein Blockschaltbild zur Regeneration eines NO_x -Speicherkatalysators;

Fig. 3 eine Schnittdarstellung der NO_x -Speicherkatalysatoroberfläche als Prinzipskizze; und

Fig. 4 ein Diagramm einzelner Motorcharakteristika.

Die in der Fig. 1 dargestellte Brennkraftmaschine 1 (1,9 l, 4 Zyl., Dieseldirekteinspritzer, 66 kW) hat einen Luftereinlaßkanal 2 und eine Abgasanlage 3. Von der Abgasanlage 3 führt eine Abgasrückführungsleitung 4 zu dem Luftereinlaßkanal 2, mittels der insgesamt eine Reduzierung der NO_x -Rohemissionen erfolgt.

In der Abgasanlage 3 ist motornah ein Konverter 5 angeordnet, der ein Volumen von 15% des Hubraums der Dieseldieselmotormaschine 1 hat. Der Abstand zwischen dem Abgasauslaß 6 und dem Konverter 5 beträgt ca. 20 cm. Außerdem ist in der Abgasanlage 3 ca. 70 cm nach dem Konverter 5 ein üblicher NO_x -Speicherkatalysator 7 angeordnet, nach dem die Abgase ins Freie gelangen.

Der Konverter 5 hat einen Metallfolienträgerkörper, auf dem ein γ -Aluminiumoxid-Washcoat mit einer Platinbeladung von 70 g/ft^3 aufgetragen ist. Der NO_x -Speicherkatalysator ist aus einem wabenförmigen Keramikträger aufgebaut, auf dem ein γ -Aluminiumoxid-Washcoat, der weiter unten näher beschrieben ist, aufgebracht ist.

In dem Luftereinlaßkanal 2 ist stromauf der Einmündung der Abgasrückführungsleitung 4 eine Drosselklappe 8 angeordnet, die mittels eines Stellmotors 9 zu öffnen und verschließbar ist.

In der Abgasrückführungsleitung 4 sitzt ein Stellventil 10, über das die von der Abgasanlage 3 zu dem Luftereinlaß 11 der Brennkraftmaschine 1 zurückgeführte Abgasmenge kontrollierbar ist.

Ferner ist vor dem NO_x -Speicher 7 in die Abgasanlage 3 eine Breitbandlambdasonde 12 eingeführt, über die ermittelbar ist, ob das Abgas in der Abgasanlage 3 sauerstoffhaltig, ausgeglichen oder fett ist. Die Signale der Breitbandlambdasonde 12 werden einer Steuerung 13 zugeführt, die wiederum den Stellmotor 9 der Luftereinlaßdrossel 8 und das Stellventil 10 in der Abgasrückführungsleitung 4 ansteuert. Ferner erhält die Steuerung 13 weitere motorrelevante Werte, wie die Drehzahl n und einen Lastwert, beispielsweise von einem Fahrpedal 14.

Im Normalbetrieb der Brennkraftmaschine 1 ist die Drosselklappe 8 voll geöffnet und (bei einer Abgastemperatur ca. $\geq 150^\circ\text{C}$) der NOx-Speicher 7 speichert im wesentlichen NO₂ ein, das in den Abgasen der Brennkraftmaschine 1 vorliegt bzw. in dem Konverter 5 durch Oxidation von NO aus dem Abgas erhalten wurde. Während des Betriebs der Brennkraftmaschine unter den ersten Betriebsbedingungen (lean) werden von der Steuerung 13 über ein Kennfeld und die eingehenden Motordaten die Stickoxidwerte des Abgasstroms und damit eine Stickoxidbelegung des NOx-Speichers 7 ermittelt. Bei Eintreten einer der Bedingungen Schub, Leerlauf oder unterer Teillastbereich und Erreichen einer ca. 20-%igen (bei Schub oder Leerlauf) und ca. 50-%igen (beim unteren Teillastbereich) Belegung des NOx-Speichers 7 mit NO₂ erfolgt über die Steuerung 13 eine Regeneration des NOx-Speichers 7. Hierzu wird die Drosselklappe 8 teilweise geschlossen, so daß die Frischluftzufuhr zu dem Lufteinlaß 11 stark verringert ist. Gleichzeitig wird das Stellventil 10 geöffnet, so daß eine hohe Abgasrückführungsrate erreicht wird. Hierdurch wird erreicht, daß die Brennkraftmaschine mit einem Luftunterschub (fett) fährt, wofür ggf. auch die Kraftstoffeinspritzmenge in den Brennraum der Brennkraftmaschine 1 erhöht werden kann.

Die in der Regenerationsphase (zweiten Betriebsbedingungen) ggf. noch im Abgasstrom vorliegenden Sauerstoffreste werden an dem Konverter 5 mit den in dem Abgasstrom vorliegenden HC- und CO-Emissionen umgesetzt, so daß am Eingang des NOx-Speichers 7 (kontrolliert über die Breitbandlambdasonde 12) ein sauerstoffreiches Abgas zur Verfügung steht. Insbesondere mit den in dem Abgasstrom noch vorliegenden CO-Emissionen, aber auch mittels der HC-Reste, werden die im NOx-Speicher 7 eingelagerten Stickoxide auf dem Edelmetall des NOx-Speichers umgesetzt. Nach wenigen Sekunden ist der NOx-Speicher 7 regeneriert, so daß die Steuerung 13 die Drosselklappe 8 und das Stellventil 10 wieder in die Position für die ersten Betriebsbedingungen zurückstellt.

Durch die Erhöhung der EGR wird erreicht, daß keine Überhitzung der Abgase der Brennkraftmaschine stattfindet, wodurch zum einen der Konverter 5 und der NOx-Speicher 7 geschont werden und zum anderen eine verringerte Kraftstoffmenge für die Regeneration des NOx-Speichers 7 notwendig ist.

Der oben beschriebene Regenerationsablauf ist in der Fig. 2 näher ausgeführt. Die Entscheidung, wann eine Regeneration einzuleiten ist, richtet sich im wesentlichen nach den Parametern

- NOx-Belegung des Speichers,
- Betriebszustand des Motors,
- Temperatur des NOx-Speichers.

Nach einer Speicherregeneration wird zunächst ein Beladungszähler 21 auf Null (30) gesetzt. Die NOx-Wiederbelegung des entleerten NOx-Speichers 7 kann durch das Differenzsignal je eines NOx-Sensors vor und hinter dem NOx-Speicher direkt erfaßt werden oder indirekt, dafür weniger aufwendig, näherungsweise durch Auswertung der Motorbetriebsdaten. Gemäß der EP 0 560 991 kann der Beladungszustand auch aus den kumulierten Motorumdrehungen seit der letzten Regeneration abgeleitet werden, vorteilhaft ist jedoch die Erfassung der kumulierten Motorleistung, die ihrerseits aus der Gaspedalstellung und der Motordrehzahl ermittelt werden kann. Etwas weniger genau ist auch die

Aufsummierung der seit der letzten Regeneration vom Motor verbrauchten Kraftstoffmenge möglich. Da die NOx-Einlagerungsrate des NOx-Speichers im wesentlichen auch durch die Speichertemperatur, die über einen Temperaturfühler im Abgasstrom oder im Speicher oder auch durch ein Kennfeld ermittelt werden kann, und die Raumgeschwindigkeit, die sich näherungsweise aus der Drehzahl und der eingespritzten Kraftstoffmenge errechnen läßt, bestimmt wird, sind diese Werte bei der Berechnung der NOx-Speicherbeladung mitzuberechnen. Eine Abweichung von bis zu $\pm 30\%$ von der tatsächlichen Gesamtbeladung ist hierbei tolerierbar, da die Einlagerungsfähigkeit des NOx-Speichers mit zunehmender Gesamtbeladung zunächst nur wenig abnimmt und eine Regeneration eines nur ca. 3/4-vollen Speichers keine wesentlichen Nachteile mit sich bringt.

Durch Abfrage 22 des Beladungszustandes BZ des NOx-Speichers wird bei einem geringen Beladungszustand weiterhin im ersten Betriebszustand "Regeneration = aus" 23 verfahren. Erst wenn ein vorgegebener maximaler Beladungszustand überschritten ist, wird die Motorlast 24 abgefragt. Wenn hierbei eine Nullstellung des Fahrpedals 14 erkannt wird, wird als nächstes die Drehzahl 25 abgefragt. Sofern eine Motorlast vorliegt, wird die Schleife über "Regeneration = aus" 23 und die Abfrage des Beladungszustands 22 erneut gefahren, wobei mit zunehmender Beladung des NOx-Speichers 7 auch eine zunehmende Motorlast als "niedrig" eingestuft wird, so daß ein voller Speicher 7 auch bei einer höheren Motorlast regeneriert wird. Diese Abfrage wird durchgeführt, da mit der Regeneration, beispielsweise durch eine Androsselung der Luftzufuhr, der Erhöhung der EGR-Rate und/oder eine höhere Einspritzmenge, ein Leistungseinbruch der Brennkraftmaschine 1 einhergeht. Deswegen soll die Regeneration möglichst bereits bei bis zu mittleren Teillasten durchgeführt werden.

Mit der Drehzahlabfrage 25 soll ein Absterben des Motors bei einer Drehzahl kleiner der Leerlaufdrehzahl verhindert werden. Sofern auch die Drehzahl n des Motors 1 genügend hoch ist, wird zur Temperaturabfrage 26 weitergeschaltet. Da die Speicherregeneration auf eine Temperatur angewiesen ist, bei der CO mit NO₂ an dem Edelmetall des Speichers reagiert, soll die Speichertemperatur oberhalb dieser Reaktionsschwelle von ca. 180°C liegen. Je nach Speichermaterial kann die Mindesttemperatur auch einen anderen Wert haben.

Sind alle genannten Kriterien erfüllt, wird die Regeneration durch Drosseln 8 und/oder durch Öffnen des EGR-Ventils 10 und/oder durch Anheben der Einspritzmenge eingeleitet 27. Gleichzeitig erfolgt über die Lambdasonde 12 eine Abfrage 28, ob das Abgas fett ist, wofür noch eine gewisse Zeit vergeht. Solange die Abfrage 28 ein Lambda oberhalb "fett" ergibt, erfolgt eine weitere Aufsummierung der NOx-Werte des Abgas bei 21 mit einer entsprechenden Abfragefolge. Wird das Abgas an der Lambdasonde 12 als "fett" erkannt, kann von einer Regeneration des Speichers 7 ausgegangen werden. Die Regeneration kann bei Unterschreiten einer als "sicher fett" geltenden Lambdaschwelle nach Verstreichen einer Regenerationszeit 29 beendet werden, vor Ablauf der Fettzeit wird der Abfragezyklus bei der Motorlast 24 beginnend wiederholt. Nach Ablauf der Fettzeit wird der Beladungszähler 21 wieder auf Null 30 gesetzt.

Ein sicheres Erkennen eines fetten Abgases liegt bei Lambda ca. $\leq 0,9$, möglich sind Werte $< 1,05$ bis hin zu 0,6. Für die Errechnung der Regenerationszeit ist die

Beladung des Speichers und das Reduktionsmittelangebot entscheidend. Bei der Speicherregeneration im Festen ist CO die Hauptreduktionskomponente, wobei für die Umsetzung von 1 mol NO₂ 2 mol CO erforderlich sind entsprechend 1,22 g CO pro Gramm eingelagertes NO₂.

Abhängig vom CO-Angebot des auf ein kleines Lambda gedrosselten Motors läßt sich somit die erforderliche Mindestregenerationszeit (Fettzeit max.) errechnen. Mit steigendem Androsselung nimmt auch das CO-Angebot des Motors zu und die Mindestregenerationszeit ab. Die Mindestregenerationszeit kann zur Gewährleistung einer vollständigen Speichorentleerung noch um vorzugsweise bis zu 50%, Vorteilhaft um 20% bis 40% und insbesondere ca. 30% nach oben korrigiert werden. Je nach Verwendeter Brennkraftmaschine und dem im Abgas vorliegenden Reduktionsmittelprofil (HC, CO, H₂), der Speichertemperatur, der Raumgeschwindigkeit, dem Speichermedium, dem Washcoat, den Anströmverhältnissen und dem Katalysatorvolumen kann ein Zeit-Korrekturfaktor - 50 % bis + 300% betragen. Der Zeitkorrekturfaktor ist entsprechend experimentell zu ermitteln.

Vorzugsweise kann bei den Abfragen eine Hysterese aufgesetzt sein, um ein häufiges Hin- und Herschalten zwischen den Zuständen "Regeneration an" und "Regeneration aus" zu Vermeiden. Die Hysterese kann vorteilhaft bei der Motorlast, der Drehzahl und der Speichertemperatur vorliegen. Das Maß der Überschneidung richtet sich hier wiederum nach den vorliegenden Fahrzeugkonfigurationen und kann vorteilhaft beispielsweise $\pm 5\%$ vom Sollwert betragen, wobei bis zu $\pm 30\%$ möglich sind.

Der in der Fig. 3 näher dargestellte NOx-Speicherkatalysator 7 ist ein Dreizonenkatalysator, dessen Beschichtung als Prinzipskizze eines Schnitts durch einen Strömungskanal dargestellt ist. Der Pfeil 31 zeigt die Strömungsrichtung des Abgases an.

Aufgebaut ist der NOx-Speicher 7 auf dem wabenförmigen Keramikträger 32, auf dessen Oberfläche 33 ein vorderes Washcoat 34 und ein hinteres Washcoat 35 aufgebracht sind. Das vordere Washcoat 34 enthält im Wesentlichen γ -Aluminiumoxid, wie es in der DE 195 22 913 A, Spalte 6, Zeilen 41-46 beispielsweise beschrieben ist. Die hintere Washcoatsschicht 35 ist entsprechend aufgebaut, enthält jedoch noch zusätzlich Cer (als Cer-oxid), wobei der Ceranteil vorteilhaft mindestens 1 g/ft³ beträgt und insbesondere im Bereich 3 g/ft³ bis 8 g/ft³ liegt. Durch den Einsatz des Konverters 5 kann der Speicherkatalysator 7 in einem vorderen Bereich 36 ohne eine Edelmetallbeschichtung ausgebildet sein bzw. die Edelmetallbeschichtung kann niedrig gewählt werden, beispielsweise bis 40 g/ft³ und insbesondere bis 20 g/ft³. Hierdurch ist die Chemiesorptionsrate des NOx-Speichers erhöht. Für die Absorption von NOx, insbesondere NO₂, enthält der Washcoat 34 über dem vorderen Abschnitt 36 (der nur zeichnerisch auf dem Washcoat 34 liegt, tatsächlich aber in diesem enthalten ist) Barium, Lanthan und Natrium, die bei der Beladung des NOx-Speichers 7 mit dem NO₂ des Abgases die entsprechenden Nitrate bilden und unter den zweiten Betriebsbedingungen in die entsprechenden Oxide zurückgewandelt werden.

Im hinteren Bereich des NOx-Speichers 7 ist auf die Washcoatsschichten 34 und 35 eine Edelmetallbeschichtung 37 aufgebracht, die einer üblichen Drei-Wege-Katalysator-Beschichtung entspricht. Das Edelmetall hat hierbei einen üblichen Partikeldurchmesser von 0,1 n bis

10 n, insbesondere um 1 n. Als Edelmetall kommt insbesondere Platin oder dessen Mischung mit mindestens einem der Elemente Rhodium und Palladium zum Einsatz. Gewünschtenfalls kann die NOx-speichernde Beschichtung 36 sich auch in die stromabwärts gelegenen Schichten unschädlich erstrecken, so daß die Fertigung des NOx-Speichers 7 unkritisch ist. Die Edelmetallbeschichtung 37 liegt vorteilhaft im Bereich 30 g/ft³ bis 100 g/ft³, im vorliegenden Fall bei 46 g/ft³.

Durch den beschriebenen Aufbau ergeben sich auf dem NOx-Speicher 7 drei Zonen:
vorne NOx-Speichermaterial plus normaler Washcoat;
in der Mitte Edelmetall plus normaler Washcoat;
hinten Edelmetall plus Sauerstoffspeichernder Washcoat.

Durch den sauerstoffspeichernden Washcoat wird erreicht, daß nicht mit NOx umgesetzte CO- und HC-Restmengen, die während den zweiten Betriebsbedingungen mit Abgas in den NOx-Speicher 7 strömen und an sich der Reduktion des NOx dienen, um dabei selbst zu CO₂ und Wasser zu reagieren, mit dem in der Schicht 35 gespeicherten Sauerstoff oxidiert werden, so daß CO- und HC-Durchschläge bei der Regeneration weitgehend vermieden werden.

Die Fig. 4 zeigt die einzelnen Zusammenhänge an der Dieselmotorkraftmaschine 1 beim Wechsel zwischen den beiden Betriebsbedingungen. Bis zur Zeit 0 und nach der Zeit 3 s liegen die ersten Betriebsbedingungen vor, deren Zeitdauer üblicherweise im Bereich 30 s bis 2 000 s liegt. Beim Umschalten auf die zweiten Betriebsbedingungen im Bereich 0 s bis 3 s wird die Drosselklappe 8 von ihrer Offenstellung (90°) auf ca. 50, d. h. beinahe vollständig geschlossen. Gleichzeitig erfolgt eine Anhebung der Kraftstoffeinspritzung von 1,5 l/h auf 10 l/h, wodurch bei einer in etwa unveränderten Motorleistung von ca. 2 kW die CO-Rohemissionen von 10 g/h auf 8 000 g/h gesteigert wird. Gleichzeitig sinkt der Abgasmassenstrom von 40 kg/h auf 15 kg/h.

Patentansprüche

1. Abgasreinigungsverfahren bei einer Brennkraftmaschine, bei dem die Abgase der Brennkraftmaschine einem NOx-Speicher zugeführt werden, der geeignet ist, unter ersten Betriebsbedingungen NOx aus dem zugeführten Abgas zu speichern und aus dem unter zweiten Betriebsbedingungen das gespeicherte NOx zur Reduktion desselben wieder freigesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase an dem NOx-Speicher mit einer niedrigen oder gar keinen Menge eines Edelmetalls und danach, an dem NOx-Speicher und/oder einem nachgeordneten Katalysator mit einer höheren Menge eines Edelmetalls in Kontakt gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase an dem NOx-Speicher mit einer niedrigen oder keiner Kapazität eines Sauerstoffspeichers und danach, an dem NOx-Speicher und/oder nachgeordnet mit einer höheren Kapazität eines Sauerstoffspeichers in Kontakt gebracht werden.

3. Abgasreinigungsverfahren bei einer Brennkraftmaschine, bei dem die Abgase der Brennkraftmaschine einem NOx-Speicher zugeführt werden, der geeignet ist, unter ersten Betriebsbedingungen NOx aus dem zugeführten Abgas zu speichern und aus dem unter zweiten Betriebsbedingungen das gespeicherte NOx zur Reduktion desselben wieder

freigesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase an dem NOx-Speicher mit einer niedrigen oder keiner Kapazität eines Sauerstoffspeichers und danach, an dem NOx-Speicher und/oder nachgeordnet mit einer höheren Kapazität eines Sauerstoffspeichers in Kontakt gebracht werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase über mindestens drei unterschiedliche Behandlungszonen geführt werden, von denen eine zuerst durchströmte erste Zone den NOx-Speicher und wenig oder gar kein Edelmetall, eine danach durchströmte zweite Zone den NOx-Speicher und mehr Edelmetall als die erste Zone und eine noch später durchströmte dritte Zone den Sauerstoffspeicher und eine Edelmetallbeschichtung enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß statt oder nach der zweiten Zone und vor der dritten Zone das Abgas eine 2A-Zone durchströmt, die keine oder eine geringere NOx-Speicherkapazität und mehr Edelmetall als die erste Zone enthält und eine geringere Sauerstoffspeicherkapazität als die dritte Zone hat.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere der unterschiedlichen zonal begrenzten Abgasbehandlungen an einem Trägerkörper erfolgen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Betriebsbedingungen gezielt bei einer niedrigen Belastung und/oder in Schubphasen und/oder in Leerlaufphasen der Brennkraftmaschine eingestellt werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Zeitdauer der ersten Betriebsbedingungen ein Vielfaches der durchschnittlichen Zeitdauer der zweiten Betriebsbedingungen beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Betriebsbedingungen NOx-speicherbeladungsgesteuert ablaufen.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Betriebsbedingungen nur bei einer Mindestbeladung des NOx-Speichers eingestellt werden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß über eine Abgasrückführung ein Teilstrom der Abgase dem Luftansaugtrakt der Brennkraftmaschine zugeführt wird unter Bildung eines Abgasteilstrom/Ansaugluft-Verhältnisses unter den ersten Betriebsbedingungen, und daß das Abgasteilstrom/Ansaugluft-Verhältnis unter den zweiten Betriebsbedingungen vergrößert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Vergrößerung des Abgasteilstrom/Ansaugluft-Verhältnisses nur in einem unteren Teillastbereich der Brennkraftmaschine erfolgt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß unter den zweiten Betriebsbedingungen die Verbrennungsluftzufuhr zu der Brennkraftmaschine vermindert wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennkraftmaschine eine Kraftstoffdirekteinspritzung besitzt.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennkraftmaschine eine Dieseldieselmotormaschine ist.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas, bevor es dem edelmetallarmen- oder freien NOx-Speicherbereich unter den ersten Betriebsbedingungen zugeführt wird, durch einen Konverter geleitet wird, in dem ein in den Abgasen vorliegendes NO₂/NO-Verhältnis vergrößert wird und/oder in dem bei einer Temperatur $\geq 230^\circ\text{C}$ mindestens 50% des im Abgas enthaltenen und mit dem Abgas in den Konverter geführten NO zu NO₂ umgesetzt wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion des gespeicherten NOx bei einem $\lambda \leq 1,05$ erfolgt.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher ein Aluminiumoxid, insbesondere γ -Aluminiumoxid enthält.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher ein Element aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, seltenen Erden, Lanthan, Titan, Kupfer und/oder Mangan enthält.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher NOx und SOx aus dem Abgas bei Sauerstoffüberschuß absorbiert.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher NOx und/oder SOx in einer reduzierten Atmosphäre und/oder bei niedriger Sauerstoffkonzentration freisetzt.

22. Verfahren nach Anspruch 20 und/oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß eine Sauerstoffkonzentrations-Bestimmungseinrichtung, die die Sauerstoffkonzentration bzw. eine die Sauerstoffkonzentration enthaltende Größe ermittelt, vorgesehen ist, die die Sauerstoffkonzentration bzw. die diese enthaltende Größe als eine Eingangsgröße an die Steuerung gibt, die die ersten oder zweiten Betriebsbedingungen einstellt.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher NOx und/oder SOx bei erhöhter Temperatur freisetzt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, gekennzeichnet, durch eine Temperatur-Bestimmungseinrichtung, die die Temperatur bzw. eine die Temperatur enthaltende Größe des Gasstroms und/oder des NOx-Speichers ermittelt und die die Temperatur bzw. die diese enthaltende Größe als Eingangsgröße an die Steuerung gibt, die die ersten oder zweiten Betriebsbedingungen einstellt.

25. Verfahren nach Anspruch 22 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung die Sauerstoffkonzentration und die Temperatur bzw. die diese enthaltenden Größen als Eingangsgrößen hat.

26. Brennkraftmaschine mit einer Abgasanlage, die einen NOx-Speicher enthält, der geeignet ist unter ersten Betriebsbedingungen NOx aus einem zugeführten Abgas der Brennkraftmaschine zu speichern und aus dem unter zweiten Betriebsbedingungen das gespeicherte NOx zur Reduktion desselben wieder freisetzbar ist, dadurch gekennzeichnet,

net, daß der NOx-Speicher zumindest einen Bereich mit einer geringen oder gar keinen Menge eines Edelmetalls enthält, und daß stromabwärts dieses Bereiches, an dem NOx-Speicher oder nachgeordnet eine höhere Menge eines Edelmetalls vorliegt. 5

27. Brennkraftmaschine nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher mindestens über einen Bereich eine geringe oder gar keine Sauerstoffspeicherkapazität hat, und daß stromabwärts dieses Bereiches, an dem NOx-Speicher oder nachgeordnet ein Sauerstoffspeicher vorliegt der mit einem Oxidationskatalysator zusammen wirkt. 10

28. Brennkraftmaschine mit einer Abgasanlage, die einen NOx-Speicher enthält, der geeignet ist unter ersten Betriebsbedingungen NOx aus einem zugeführten Abgas der Brennkraftmaschine zu speichern und aus dem unter zweiten Betriebsbedingungen das gespeicherte NOx zur Reduktion desselben wieder freisetzt, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher mindestens über einen Bereich eine geringe oder gar keine Sauerstoffspeicherkapazität hat, und daß stromabwärts dieses Bereiches, an dem NOx-Speicher oder nachgeordnet ein Sauerstoffspeicher vorliegt, der mit einem Oxidationskatalysator zusammen wirkt. 15 20 25

29. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens drei Abgasbehandlungszonen vorliegen, von denen eine zuerst durchströmte erste Zone den NOx-Speicher und wenig oder gar kein Edelmetall, eine danach durchströmte zweite Zone den NOx-Speicher und mehr Edelmetall als die erste Zone und eine noch später durchströmte dritte Zone den Sauerstoffspeicher und eine Edelmetallbeschichtung enthält. 30 35

30. Brennkraftmaschine nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß statt oder nach der zweiten Zone und vor der dritten Zone eine 2A-Zone angeordnet ist, die keine oder nur eine geringe NOx-Speicherkapazität und keine oder nur eine geringe Sauerstoffspeicherkapazität und eine höhere Edelmetallbeladung als die erste Zone hat. 40

31. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 26 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Träger mehrere unterschiedliche Abgasbehandlungsabschnitte angeordnet sind. 45

32. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Lufteinlaß der Brennkraftmaschine, insbesondere stromaufwärts der Einmündung der Abgasrückführung, eine Drossel angeordnet ist, mittels der eine zu dem Lufteinlaß der Brennkraftmaschine strömende Luftmenge veränderbar ist. 50

33. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 26 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem NOx-Speicher und einem Abgasauslaß der Brennkraftmaschine ein Konverter angeordnet ist, der ein Gesamtvolumen im Bereich von 10 bis 25% des Hubraums der Brennkraftmaschine hat, und daß der Konverter mit mindestens 60 g/ft³ Platin belegt ist. 55 60

34. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 26 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennkraftmaschine ein Direkteinspritzer ist. 65

35. Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 26 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennkraftmaschine eine Dieselmotorkraftmaschine ist.

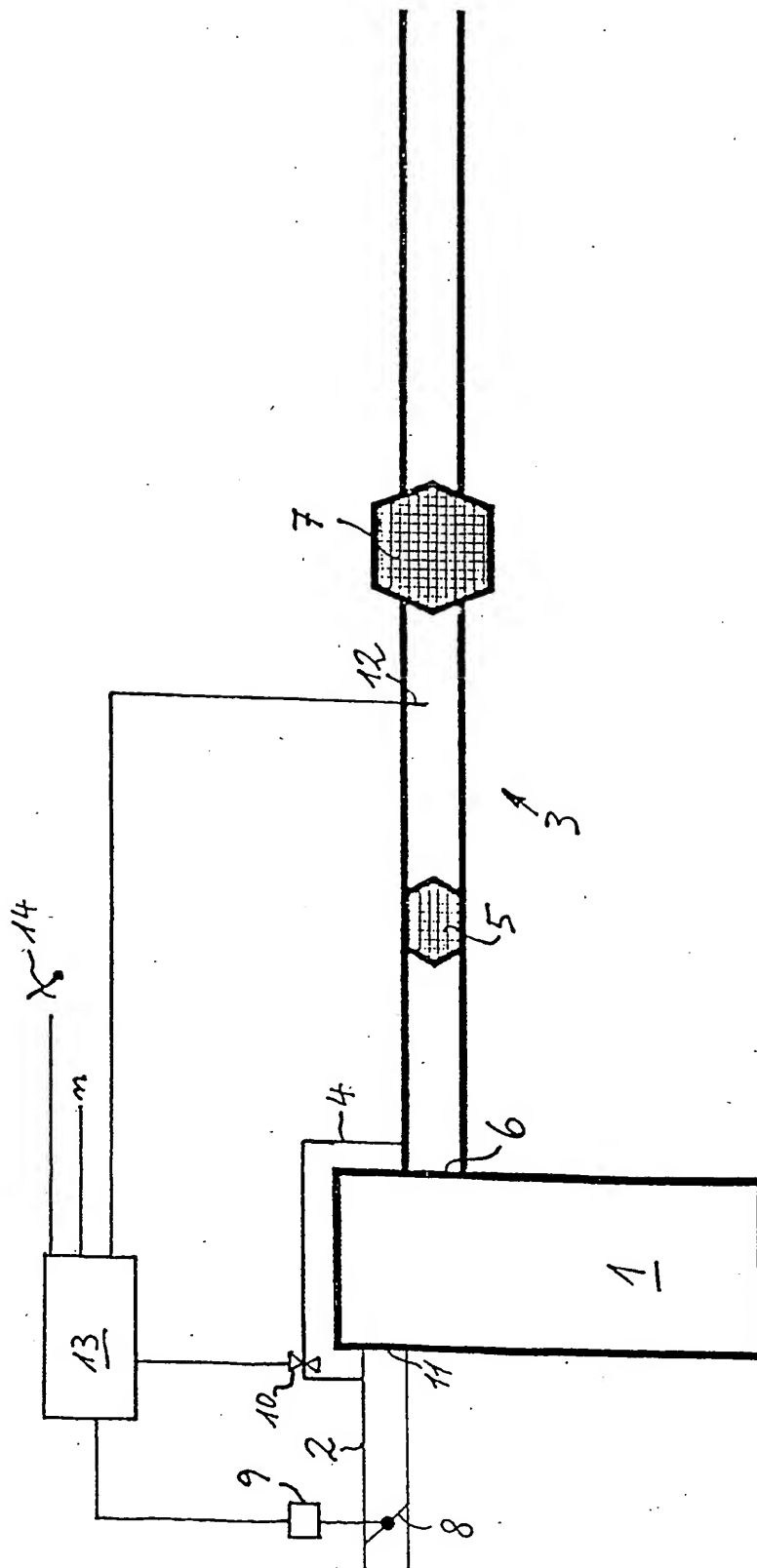
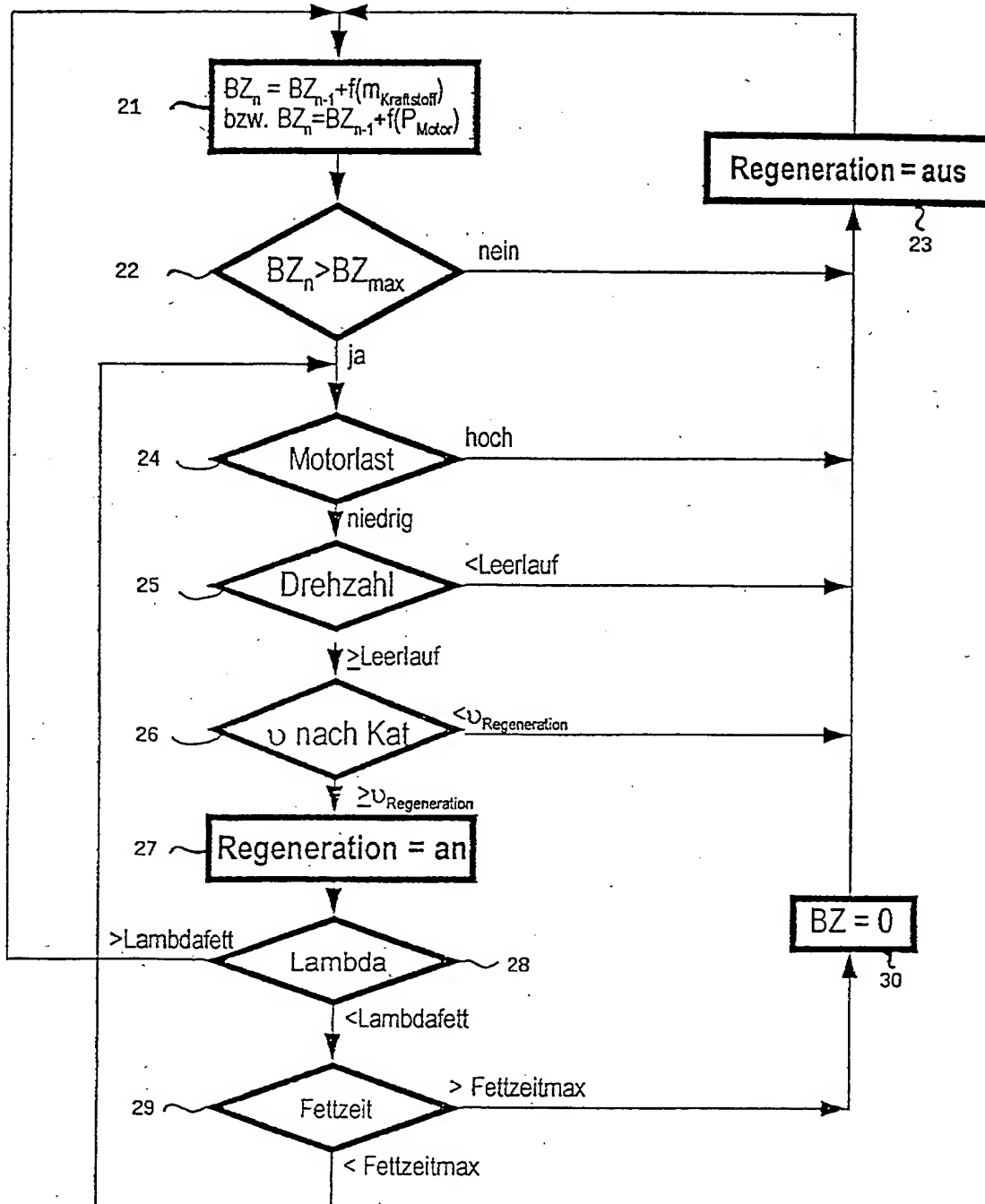


Fig. 1



BZ = Beladungszähler

Fig. 2

Nummer:
Int. Cl. 6:
Offenlegungstag:

DE 196 40 161 A1
B 01 D 53/94
2. April 1998

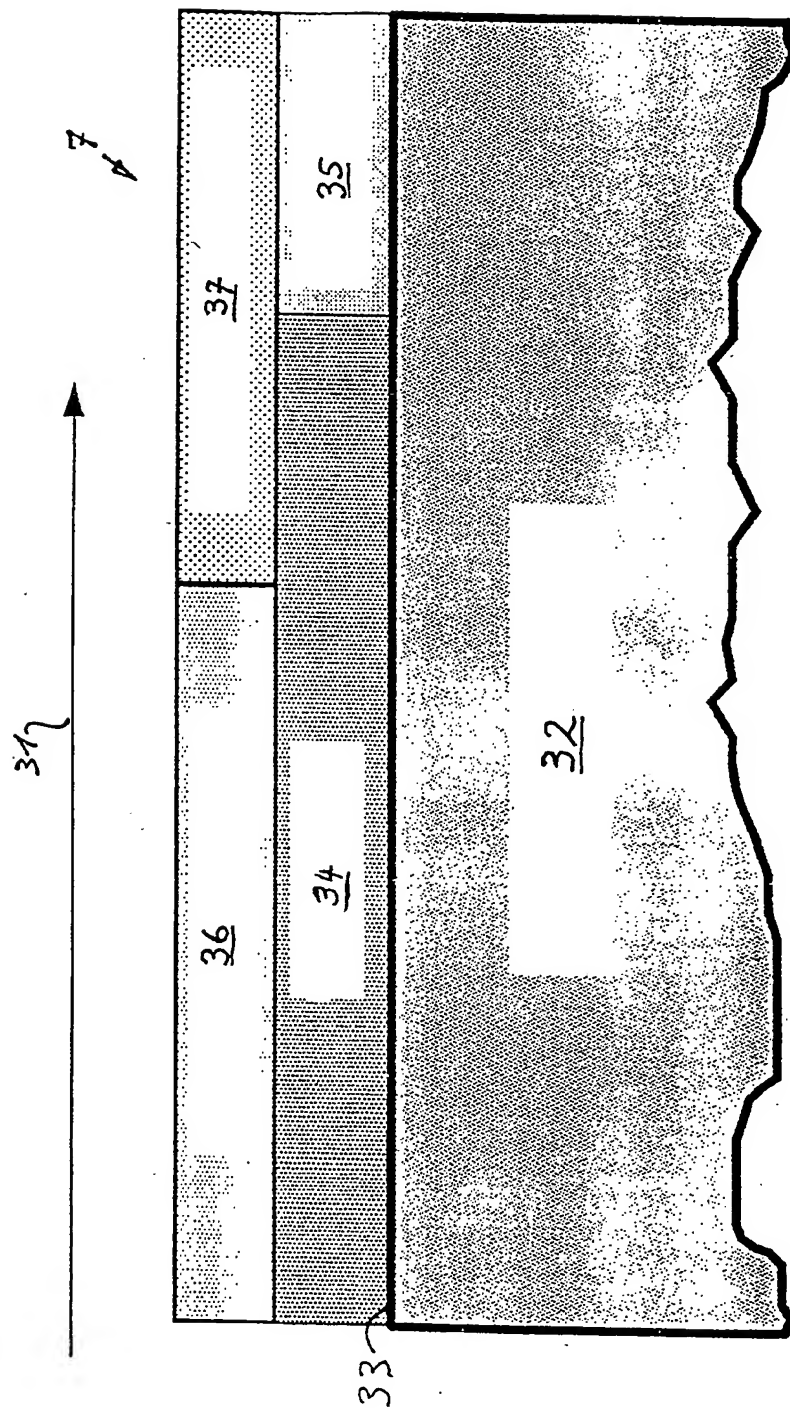


Fig. 3

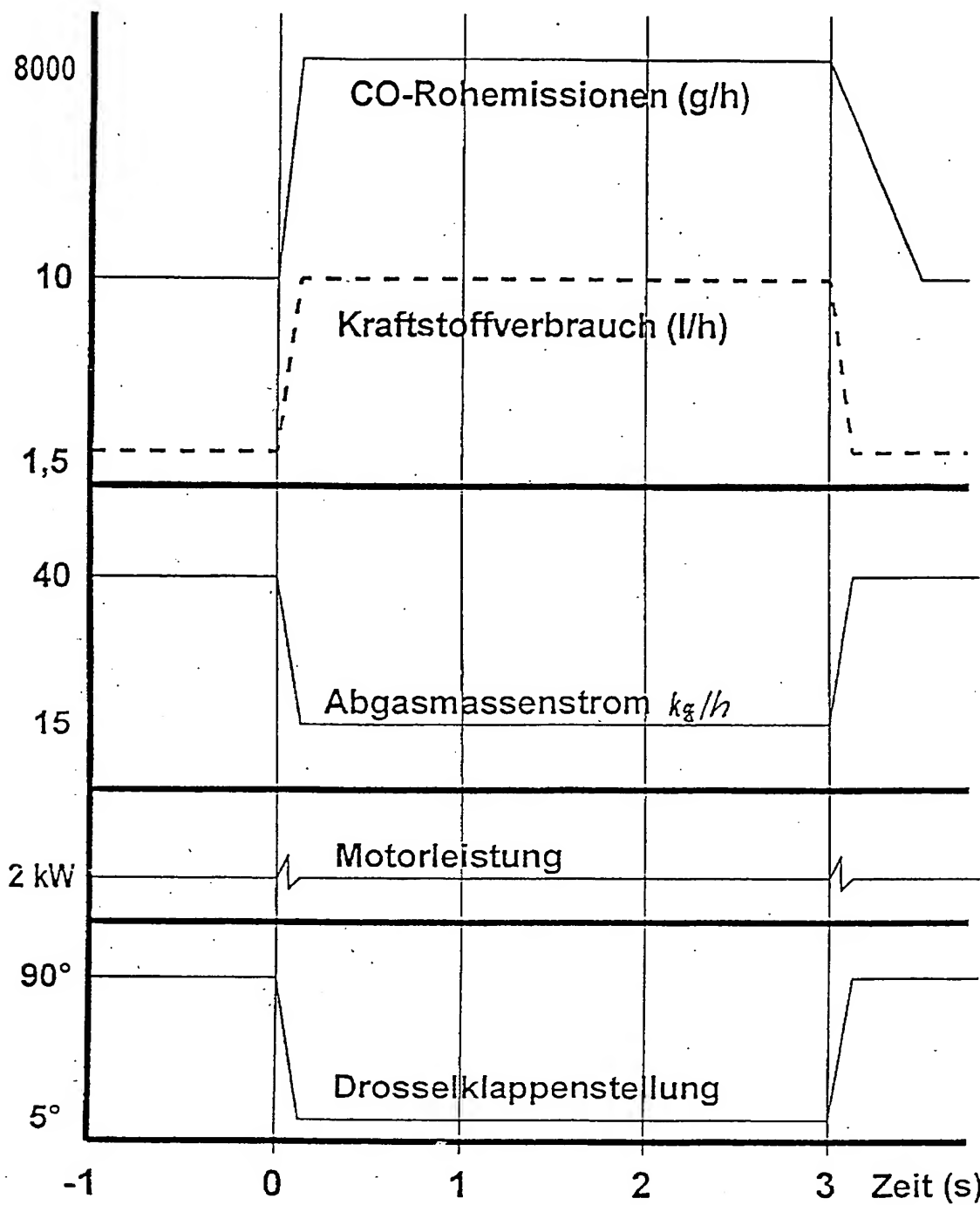


Fig. 4